

MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT 3

Patent Number: JP8111286
Publication date: 1996-04-30
Inventor(s): ARAI MICHIO; NAKATANI KENJI; NANBA NORIYOSHI
Applicant(s): TDK CORP
Requested Patent: ☐ JP8111286
Application Number: JP19940244243 19941007
Priority Number(s):
IPC Classification: H05B33/14; C09K11/06; H05B33/04
EC Classification:
Equivalents: JP3577117B2

Abstract

PURPOSE: To produce a protection film having good step coverage by forming a film by the ECR plasma CVD method.

CONSTITUTION: A transparent electrode 1 consisting of ITO etc., is formed on a glass base board 10, and thereon a positive hole implantation conveyance layer 2, light emission layer 3, electron implantation conveyance layer 4, cathode 5, and Si layer 6 are laid one over another. Thereon a protection layer 7 consisting of SiO₂ or Si₃N₄ is formed by the ECR plasma CVD method. The layer 2 is formed by vapor deposition of a derivative of tetraaryl diamine or N,N'-di-(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamino-1,1'-biphenyl. The light emission layer 3 consists of a mixture of a component of the layer 2, for example derivative of tetra-aryl diamine, and a component of the layer 4, for example aluminum tris(8-quinolinolate). The layer 4 is formed by vapor deposition of aluminum tris(8-quinolinolate), etc. The cathode 5 is formed from material having small work function such as MgAg, MgIn, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-111286

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/04

Z 9280-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-244243

(22) 出願日 平成6年(1994)10月7日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 南波 憲良

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山谷 昭榮 (外2名)

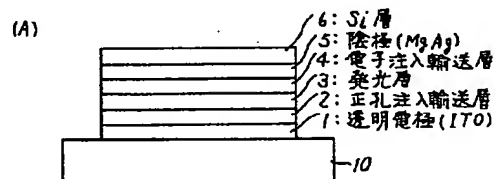
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子の製法

(57) 【要約】

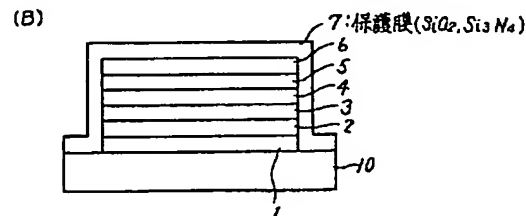
【目的】 有機EL素子においてステップカバレッジの良好な保護膜を提供すること。

【構成】 電子注入手段4と、正孔注入手段2と、陽極1と、陰極5と、保護膜を具備する有機エレクトロルミネセンス素子において、保護膜7をECRプラズマCVD法により被覆したことを特徴とする。

本発明の一実施例



↓ ECR プラズマ CVD 法



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子注入手段と、正孔注入手段と、陽極と、陰極と、保護膜を具備する有機エレクトロルミネセンス素子において、

保護膜をECRプラズマCVD法により被覆したことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子の製法。

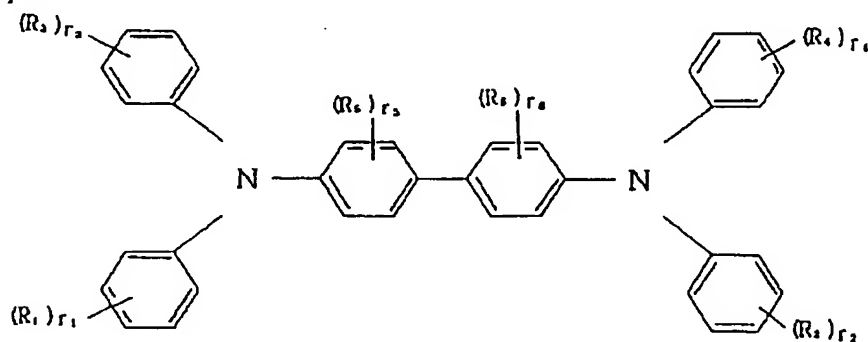
【請求項2】 前記保護膜がSiO₂、またはSi、N、により構成されることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機エレクトロルミネセンス(EL)素子に係り、特にその寿命を長くするための保護膜の製法に関する。

【0002】



【0005】【化1において、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれアリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はハロゲン原子を表す。r₁、r₂、r₃及びr₄は、それぞれ0又は1～5の整数である。R₅及びR₆は、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基又はハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅及びr₆はそれぞれ0又は1～4の整数である。】

発光層3としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素、テトラフェニルブタジェン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロピリノン誘導体、キナクリドン、ルブレネ、スチリル系色素等の有機蛍光体や前記化1で示すテトラアリールジアミン誘導体と、後述する電子注入輸送層4で使用する化合物、例えばトリス(8-キノリノラト)アルミニウムとの混合物などが使用される。

【0006】電子注入輸送層4としては、例えばトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオロレン誘導体等が使用される。陰極5としては、仕事関数の小さい材料、例えばLi、Na、Mg、Al、Ag、In、あるいはこれらの1種以上を含む合金例えば

*【従来の技術】有機EL素子は、薄形の新しい発光源として注目されている。従来の有機EL素子は、図3に示す如く、ガラス基板10上にITOからなる透明電極1を形成し、この上に正孔注入輸送層2、発光層3、電子注入輸送層4、陰極5等を形成することにより構成されている。

【0003】正孔注入輸送層2としては、例えば下記化1で表されるテトラアリールジアミン誘導体や、それ以外の芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等を使用する。

【0004】

【化1】

MgAg(例えば重量比10:1)、MgIn等を使用する。

【0007】ところで、前記の如く構成された有機EL素子は、最初は強く発光しているが、時間が経過するにつれて発光強度が急速に減少するという欠点がある。本発明者はこの欠点を改善すべく研究したところ、これが陰極の構成材料にMgが存在するため、非常に酸化しやすいことにもとづくことを解明し、陰極が酸化され難いような保護膜を具備した、図4に示す如き、有機EL素子を開発した。

【0008】即ち、図4に示す如く、陰極5をSi層6でコーティングし、このSi層6を更にSiO₂、Si、N、等で構成される保護膜7でカバーするものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記の如く、SiO₂あるいはSi、N、等で構成された保護膜7はスパッタリング法で設けている。しかしこのような保護膜7をスパッタリング法で設けると、ステップカバレッジがよい。そのため、保護膜7の膜厚を大きくしなければならないという問題が存在する。従って本発明の目的は、このような問題を解決するため、ステップカバレッジのよい保護膜の製法を提供することである。

【0010】

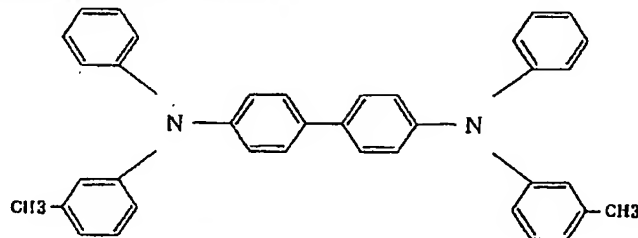
【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明では、図1(A)に示す如く、ガラス基板10上に積層された、透明電極1、正孔注入輸送層2、発光層3、電子注入輸送層4、陰極5、Si層6で構成される有機EL体に対し、ECRプラズマCVD法により、SiO₂又はSi₃N₄よりなる保護膜7を形成する。

【0011】

【作用】これにより図1(B)に示す如く、略均一の厚さの保護膜7が形成された有機EL素子を得ることができ10

【0012】

【実施例】本発明の一実施例を図1及び図2に基づき説*



【0015】発光層3は、前記正孔注入輸送層2を構成する例えば1で表されるテトラアリアルジアミン誘導体と、後述する電子注入輸送層4を構成する例えばトリス(8-キノリノラト)アルミニウムとの混合物が使用される。この場合、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、これに限定されるものではない。勿論他の蛍光性物質を含ませることもできる。

【0016】電子注入輸送層4は、例えばトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを蒸着することにより形成される。陰極5は、仕事関数の小さい材料で構成され、例えばMgAgで構成されるが、MgInを使用することもできる。陰極5は蒸着又はスパッタリングにより成膜される。

【0017】Si層6は、陰極5をコーティングして酸化を防止するものであり、Siをスパッタリングすることで、約1000Åの厚さに成膜される。この条件を下記に示す。

【0018】

温度	室温
パワー	50~500W
キャリアガス	Ar
圧力	0.01 Torr
DC	

保護膜7はSi層6をコーティングして更に陰極5の酸化を防止するものであり、SiO₂あるいはSi₃N₄等で構成され、例えば図2に示す如きECRプラズマCVD装置により形成される。

【0019】図2に示すECRプラズマCVD装置について説明する。図2において、11は反応室、12は保

*明する。図1は本発明により製造された有機EL素子の説明図、図2は本発明の有機EL素子が具備する保護膜の製法に使用するECRプラズマCVD装置である。

【0013】透明電極1は陽極となるものであり、例えばITO等で構成され、ガラス基板10上に蒸着又はスパッタリングにより成膜される。正孔注入輸送層2は、前記化1で表されるテトラアリアルジアミン誘導体や、下記化2で表されるN、N'-ジ(3-メチルフェニル)-N、N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニルを蒸着することにより形成される。

【0014】

【化2】

持板、13は排気穴部、14はガス流入管、15は磁場発生用コイル、16は導波管状外壁、17は支持桿、18は冷却管、19は交流電源、20はコンデンサ、30は有機EL体である。

【0020】反応室11内の保持板12上には、例えば図1(A)に示す如き有機EL体30が保持される。反応室11は、排気穴部13から、図示省略された真空ポンプで排気され、所定の圧力に減圧されるものである。

【0021】保持板12は支持桿17により支持されている。そしてこの支持桿17内には冷却管18が配置され、冷却媒体をを流入排出することにより保持板12を所定の温度に冷却可能にしている。

【0022】後述する反応に使用されるガスはガス流入管14により反応室11内に導入される。磁場発生コイル15は直流で励磁してECRプラズマ用を所定領域に発生させるための直流磁場を発生するものである。

【0023】導波管状の外壁16にはマイクロ波が入力され、ECR(Electron Cyclotron Resonance)プラズマを発生するものである。有機EL体30にSiO₂の保護膜7を形成する場合の条件を下記に示す。

【0024】

温度	30℃~100℃
圧力	10mTorr
SiH ₄	10SCCM
O ₂	20SCCM
Power	2.45GHZ(1KW)

また有機EL体30にSi₃N₄の保護膜7を形成する場合の条件を下記に示す。

【0025】

温度 30℃～100℃

圧力 10mTorr

SiH₄ 10SCCMNH₃ 15SCCM

Power 2.45GHz (1KW)

図2に示すECRプラズマCVD装置において、前記条件で反応ガスを反応室11内に流入し、また導波管状の外部壁16から2.45GHzのマイクロ波を入力し、磁場発生コイル15により磁場を印加すると、図2において傾線で示すように、保持板12の上部近傍にECRプラズマが限定発生され、これによりSiO₂あるいはSi₃N₄の保護膜7が、図1(B)に示す如く、ステップカバレッジが良好で均一の厚さに形成することができる。しかも前記の如く、低温で、正孔注入輸送層2、発光層3、電子注入輸送層4等に悪影響を与えない温度で、保護膜を形成することができる。

【0026】なお、前記実施例では、有機EL素子として正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の3層構成の場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば正孔注入輸送層・発光層+電子注入輸送層、正孔注入輸送層+電子注入輸送層・発光層の如きものに対しても同様に適用できる。また1つの電子注入手段が、発光層及び正孔注入手段を兼ねる場合も本発明に含まれるものである。

【0027】

【発明の効果】請求項1に記載された本発明によれば、ECRプラズマCVD法により保護膜を形成したので、ステップカバレッジの良い保護膜を、低温で形成することができる。

*30

*【0028】請求項2に記載された本発明によれば、ECRプラズマCVD法により保護膜をSiO₂又はSi₃N₄により形成したので、長時間安定して発光する有機EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例説明図である。

【図2】ECRプラズマCVD装置の1例である。

【図3】従来の有機EL素子を示す。

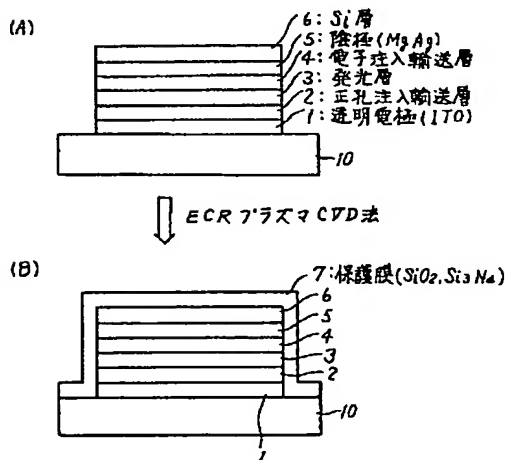
【図4】従来の有機EL素子を改良したものを示す。

【符号の説明】

- 1 透明電極
- 2 正孔注入輸送層
- 3 発光層
- 4 電子注入輸送層
- 5 陰極
- 6 Si層
- 7 保護膜
- 10 ガラス基板
- 11 反応室
- 12 保持板
- 13 排気穴部
- 14 ガス流入管
- 15 磁場発生用コイル
- 16 導波管状外壁
- 17 支持桿
- 18 冷却管
- 19 交流電源
- 20 コンデンサ
- 30 有機EL体

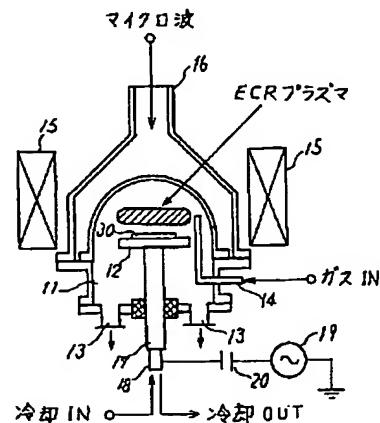
【図1】

本発明の一実施例



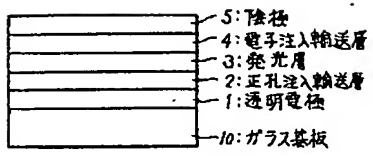
【図2】

ECRプラズマCVD装置



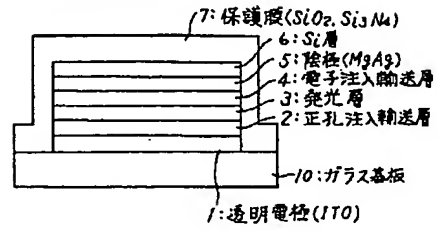
【図3】

従来例



【図4】

従来の改良例



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第1区分
【発行日】平成14年1月18日(2002.1.18)

【公開番号】特開平8-111286
【公開日】平成8年4月30日(1996.4.30)
【年通号数】公開特許公報8-1113
【出願番号】特願平6-244243
【国際特許分類第7版】

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/04

【F I】

H05B 33/14

C09K 11/06 Z

H05B 33/04

【手続補正書】

【提出日】平成13年7月23日(2001.7.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】電子注入手段と、正孔注入手段と、陽極と、陰極と、保護膜を具備する有機エレクトロルミネセンス素子において、
有機エレクトロルミネセンス素子に悪影響を与えない低温度範囲で、CVD法を用いて保護膜を形成したことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子の製法。

【請求項2】電子注入手段と、正孔注入手段と、陽極と、陰極と、保護膜を具備する有機エレクトロルミネセンス素子において、
保護膜をECRプラズマCVD法により被覆したことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子の製法。

【請求項3】前記保護膜がSiO₂、またはSi₃N₄により構成されることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製法。

【請求項4】前記保護膜を被覆するまえに、陰極をコーティングしてその酸化を防止するSi層を形成したことを特徴とする請求項3記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、ECRプラズマCVD法により保護膜を形成したので、ステップカバレッジの良い保護膜を、低温で形成することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】本発明によれば、ECRプラズマCVD法により保護膜をSiO₂、又はSi₃N₄により形成したので、長時間安定して発光する有機EL素子を提供することができる。